

# 纤维素/聚碳酸亚丙酯多元醇共混膜的包装性能研究

王华山, 陈 岷

(天津科技大学, 天津 300457)

**摘要:** 用溶液铸膜工艺制备了纤维素/聚碳酸亚丙酯多元醇共混膜, 以扫描电子显微镜、电子拉力机、差示量热扫描仪、透气透湿仪等试验仪器对共混膜进行了表征和性能测试。研究表明: 纤维素/聚碳酸亚丙酯多元醇共混膜的力学性能和透湿性能随聚碳酸亚丙酯多元醇含量的提高而提高, 而透气性能则相反。共混膜中聚碳酸亚丙酯多元醇含量为 30% 时共混膜的力学性能最好, 共混膜中聚碳酸亚丙酯多元醇含量为 40% 时透湿性能最好, 透气性能最差。

**关键词:** 纤维素; 聚碳酸亚丙酯多元醇; 共混膜; 包装性能

**中图分类号:** TB484.3; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2013)11-0005-05

## Preparation and Performance of Cellulose/PPC Blend Package Films

WANG Hua-shan, CHEN Di

(Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** Cellulose/PPC blend Films were prepared by solution casting process. The performance of the blend films were characterized by DSC, SEM, mechanical tester, and air permeability tester. The results indicated that the mechanical properties and the moisture permeability of cellulose/PPC film increase with the contents of PPC while the air permeability decrease; the mechanical performance of the blend film is the best when the PPC is 30%. When the content of PPC is 40%, the wet permeability is the highest while the air permeability is the lowest.

**Key words:** cellulose; PPC; blend package film; packaging performance

通用塑料制备的一次性塑料制品, 如包装袋、农用薄膜等难于降解, 在使用后大量残留, 严重污染环境; 同时大多数通用塑料都来源于石油这种不可再生资源, 大量使用也促进了全球能源危机加重。为此, 越来越多的科学家开始研究开发可生物降解材料, 其中以淀粉和纤维素为代表的天然高分子材料因具有成本低、产量大、可持续再生, 产品具有可完全生物降解等优点受到研究者的广泛关注。但由于淀粉和纤维素分子中含有大量的羟基, 分子内存在大量氢键, 没有含羟基化合物增塑时, 产品性脆而使实际使用中受到限制。

纤维素是一种绿色的天然高分子, 具有稳定性和安全性, 对生物体无毒性, 具有良好的生物相容性, 故相关研究较多<sup>[1-2]</sup>。聚碳酸亚丙酯多元醇(简称 PPC)是 CO<sub>2</sub> 与环氧丙烷的交替共聚合成的脂肪族聚

碳酸酯多元醇, 是一种无毒、具有一定力学性能和生物降解性能的材料, 可以帮助减少 CO<sub>2</sub> 排放量、回收利用 CO<sub>2</sub>、保护生态环境, 目前在国内已工业化生产, 且已经有很多的相关研究<sup>[3-8]</sup>。PPC 价格低廉, 可完全降解。纤维有大量羟基, 能够与 PPC 通过氢键产生相互作用, 有望得到可完全生物降解的复合材料。笔者拟通过加入聚碳酸亚丙酯多元醇, 提高纤维素膜的韧性和强度。

## 1 实验

### 1.1 原材料

纤维素: 阔叶木浆(DP = 960), 天津中钞纸业有  
限公司; NMMO(质量分数为 60%), 江苏淮安华泰化  
工有限公司; 没食子酸丙酯(化学纯), 中国医药集团;

收稿日期: 2013-04-03

基金项目: 国家“十二五”科技支撑计划项目(2012BAK25B00)

作者简介: 王华山(1971-), 男, 天津人, 博士, 天津科技大学副教授, 主要从事包装工程的研究。

聚碳酸亚丙酯多元醇(PPC):江苏中科金龙化工股份有限公司。

## 1.2 仪器与设备

电子万能试验机(RGT23),深圳市瑞格尔仪器有限公司;透气测定仪(GDP-C),德国BRRU GER公司;薄膜测量仪(CH-1-ST),上海六菱仪器厂;Brabender塑化仪(PL 330),德国Brabender公司;扫描电镜(JMS-6380LV),日本电子;差示扫描量热仪(DSC 141),法国Perkin-Elmer公司。

## 1.3 纤维素/聚碳酸亚丙酯多元醇共混物的制备

首先将一定量的PPC加入到30 g NMMO搅拌均匀,搅拌过程中将2 g 纤维素不断放入溶液中,将制备的共混物在95 °C下溶胀6 h,然后加热到105 °C下溶解2 h,并辅助以机械搅拌。当共混物混合均匀时,取出一定量的共混物放到预热好的玻璃板上(温度60~70 °C),刮膜成型后将纤维素膜放入凝固浴,并经水洗、自然风干等工艺后备用。

纤维素与PPC的共混比例(质量比)分别为:100/10,100/20,100/30,100/40,100/50。纤维素/聚碳酸亚丙酯多元醇共混膜的制备工艺流程见图1。

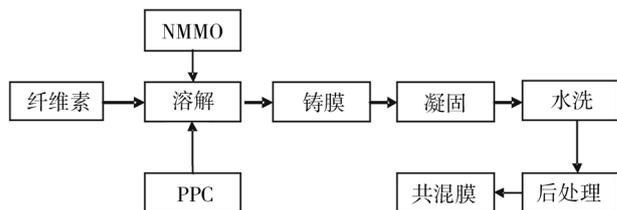


图1 纤维素/聚碳酸亚丙酯多元醇共混膜的制备工艺流程

Fig. 1 Process of the cellulose/PPC blend films preparation

## 1.4 性能测试及表征

### 1.4.1 薄膜力学性能

按GB 1040规定制备试样。薄膜切成约120 mm×10 mm的哑铃形样条,在多功能材料试验机上进行测试,拉伸速度为100 mm/min,测试夹距为40 mm。拉伸强度 $\delta$ 以下式计算:

$$\delta = \frac{F}{a \times b}$$

式中: $F$ 为断裂负荷; $a$ 为试样宽度; $b$ 为试样厚度。

断裂伸长率 $\varepsilon$ (%)以下式计算:

$$\varepsilon = \frac{G - G_0}{G} \times 100\%$$

式中: $G_0$ 为试样原始标线距离; $G$ 为试样断裂时标线间的距离。

### 1.4.2 共混物薄膜透湿性能测试

利用透湿杯称量法测度。将样品在恒温恒湿箱中放置16 h,然后在(23±2)°C的干燥器中平衡30 min后进行称量。其后每两次称量的间隔时间为24, 48或96 h,到前后两次质量增量相差不大于5%时结束试验。

水蒸气透过量 $V_w$ 公式表示为:

$$V_w = \frac{24\Delta m}{A \cdot t}$$

式中: $t$ 为质量增量稳定后两次间隔时间; $\Delta m$ 为 $t$ 时间内的质量增量; $A$ 为试样透水蒸气的面积。

试验结果以每组试样的算术平均值表示,取3位有效数字。每一个试样测试值与算术平均值的偏差不超过。

### 1.4.3 共混物透气性能测试

按GB/T 6672测量试样厚度,至少测量5点,取算术平均值。气体透过量 $Q_g$ 按下式进行计算:

$$Q_g = \frac{\Delta p}{\Delta t} \times \frac{V}{S} \times \frac{T_0}{p_0 \times T} \times \frac{24}{p_1 - p_2}$$

式中: $\Delta p/\Delta t$ 为在稳定透过时,单位时间内低压室气体压力变化的算术平均值; $V$ 为低压室体积; $S$ 为试样的试验面积; $T$ 为试验温度; $p_1-p_2$ 为试样两侧的压差; $T_0, p_0$ 为标准状态下的温度和压力。

### 1.4.4 扫描电镜(SEM)观察膜表面

分别取纤维素共混膜做成测试样条。在真空镀膜机中利用溅射法对样条喷金,用扫描电子显微镜(SEM)观察其表面形态。

### 1.4.5 差示扫描量热法测试(DSC)

采用DSC热分析仪将试样从30 °C以10 °C/min的速度升至300 °C,观察试样的 $T_g$ 和熔点。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纤维素/聚碳酸亚丙酯多元醇共混物表面形态

共混膜中聚碳酸亚丙酯多元醇含量(质量分数,全文同)为10%,20%,30%,50%的样品见图2。从图2可以看出,当共混膜中聚碳酸亚丙酯多元醇含量为10%,20%时共混情况比较好,说明当少量的聚碳酸亚丙酯多元醇与纤维素共混时,聚碳酸亚丙酯多元醇会添加到纤维素分子形成共混均匀的共混膜。当

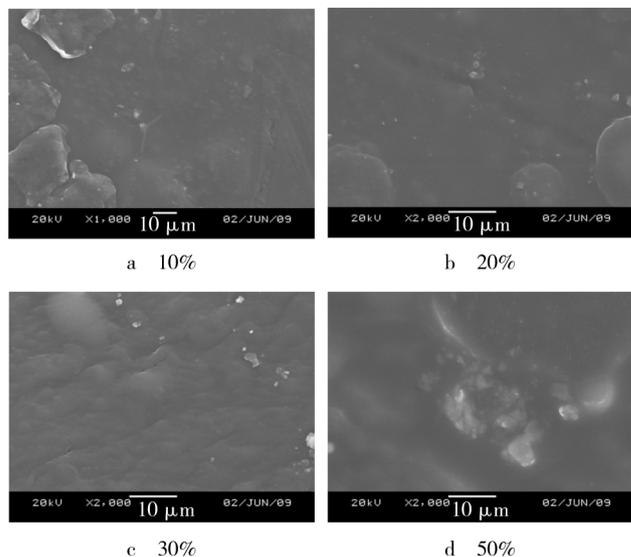


图2 不同含量 PPC 对纤维素/PPC 共混膜表面扫描电镜照片  
Fig. 2 SEM images of the cellulose/PPC blend films

聚碳酸亚丙酯多元醇添加量超过 30% 时,由于 PPC 为非晶聚合物,醇羟基只能与部分纤维素分子无定形区相容,部分 PPC 发生聚集;当共混膜中聚碳酸亚丙酯多元醇含量达到 50% 时,从纤维素分子之间析出的聚碳酸亚丙酯多元醇较多并聚集在一起。可以看出,聚碳酸亚丙酯多元醇对纤维素无定形区具有一定的相容性,从而起到一定的增塑作用,过量的聚碳酸亚丙酯多元醇聚集在一起,反而会降低共混膜的均匀程度。

## 2.2 纤维素/聚碳酸亚丙酯多元醇共混物热性能

如图 3 所示,共混物的  $T_g$  温度大约是  $64.78\text{ }^\circ\text{C}$ ,

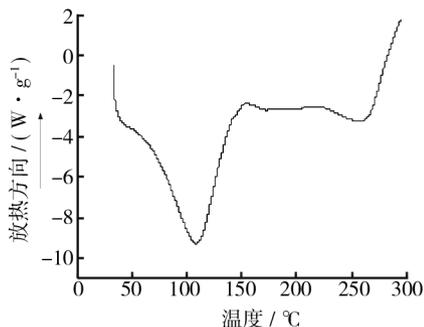


图3 PPC 含量为 30% 时纤维素/PPC 膜的 DSC 图谱  
Fig. 3 DSC of the cellulose/PPC blend films  
with PPC massfraction of 30%

但纯聚碳酸亚丙酯多元醇的  $T_g$  温度  $35\sim 40\text{ }^\circ\text{C}$ ,可见 PPC 与纤维素具有相容性。纤维素的  $T_g$  温度大约是

$250\sim 260\text{ }^\circ\text{C}$ ,但图 3 共混物  $108.43\text{ }^\circ\text{C}$  出现吸热峰,这可能是由于取向结晶的纤维素分子在此温度下的熔解所致。根据图中曲线可以看出,纤维素/聚碳酸亚丙酯多元醇共混膜中聚碳酸亚丙酯多元醇与纤维素分子间并没有发生化学键生成,只是物理混合的过程。这对于薄膜的力学性能和透湿透氧性能的具有一定的影响。

## 2.3 添加 PPC 对纤维素膜的力学性能的影响

从图 4 中可看出,当聚碳酸亚丙酯多元醇在共混

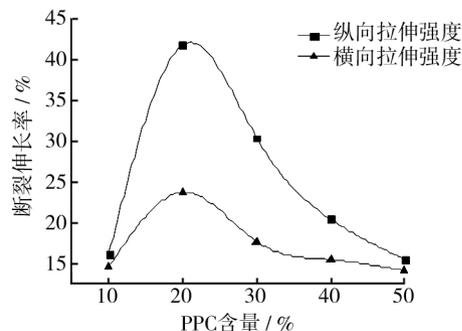


图4 PPC 用量对纤维素/PPC 共混的膜断裂伸长率的影响  
Fig. 4 Influence of PPC on breaking elongation  
of the cellulose/PPC blend films

膜中的含量为 20% 时有最大的断裂伸长率,在 20% 左右呈逐渐下降的趋势,纤维素/聚碳酸亚丙酯多元醇共混膜的韧性在聚碳酸亚丙酯多元醇含量为 20% 的时候最好,其左右的韧性逐渐下降。其主要原因是共混膜中聚碳酸亚丙酯多元醇含量为 20% 时,其与纤维素混合程度最好,混合程度最均匀,增加了纤维素膜的断裂伸长率,使其韧性达到最大值,这与 2.1 中 SEM 图示结果相关。由断裂伸长率变化可以看出共混膜发生拉伸断裂的形式有从脆性断裂向韧性断裂再到脆性断裂的过程,共混膜中含量高的聚碳酸亚丙酯多元醇和纤维素混合效果不好,由于纤维素分子之间容纳聚碳酸亚丙酯多元醇的量是一定的,过量的聚碳酸亚丙酯多元醇的加入会从纤维素分子之间析出一部分,使得聚碳酸亚丙酯多元醇发生了聚集而不能和纤维素均匀混合。适量的聚碳酸亚丙酯多元醇能增加纤维素膜的韧性,过量则不能最大限度的增加共混膜的韧性。

通过比较纵向断裂伸长率和横向断裂伸长率,可得纤维素和聚碳酸亚丙酯多元醇共混膜的纵向断裂伸长率较大,其韧性较高。这其中的原因与刮膜方向和刮膜剪切应力有关,断裂伸长率会随着刮膜剪切力

的增大有较大的提高。在剪切力的作用下,大分子链或链段、微晶必然要表现出不同程度的取向。共混膜的刮膜方向是纵向,纵向比横向受到的刮膜剪切应力大,大量的纤维素分子链和聚碳酸亚丙酯多元醇分子的分子取向为纵向,所以会出现纵向断裂伸长率比横向伸长率大。从共混膜的横向断裂生长率的图线走势依然能看出,适量的聚碳酸亚丙酯多元醇能增加纤维素膜的断裂伸长率,增加纤维素膜的韧性,解决纤维素膜韧性较低的缺点。

从图 5 可以看出,纤维素/聚碳酸亚丙酯多元醇

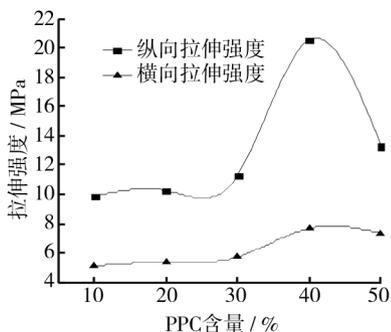


图 5 不同含量 PPC 对纤维素/PPC 共混膜拉伸强度的影响

Fig. 5 Influence of PPC on ultimate tensile strength of the cellulose/PPC blend films

共混膜在聚碳酸亚丙酯多元醇含量为 40% 时,共混膜的拉升强度最大,从图线的走向趋势可以看出不断增加聚碳酸亚丙酯多元醇在共混膜中的含量,共混膜的拉伸强度不断增加到最大,再添加聚碳酸亚丙酯多元醇,其拉伸强度不升反而下降,其主要原因是聚碳酸亚丙酯多元醇分子量不大,本身的强度不高,一定量的聚碳酸亚丙酯多元醇通过共混添加到纤维素分子之间能加强纤维素膜的拉伸强度,但当聚碳酸亚丙酯多元醇加入过量时,纤维素分子间的聚碳酸亚丙酯多元醇析出与过量的聚碳酸亚丙酯多元醇聚集在一起,纤维素分子之间聚碳酸亚丙酯多元醇存在量减少,也就不能有效的提高共混膜的拉伸强度,所以会出现图中当共混膜中聚碳酸亚丙酯多元醇含量为 50% 时,共混膜的拉伸强度下降,而且下降速率较大,通过对比纵横两向共混膜的拉伸强度可得出,纵向共混膜的拉伸强大远远大于横向共混膜的拉伸强度,其原因同样是由于制备过程的刮膜工艺导致纤维素分子链取向造成的。

2.4 添加 PPC 对纤维素膜的透湿性能的影响

如图 6 所示,聚碳酸亚丙酯多元醇与纤维素共混

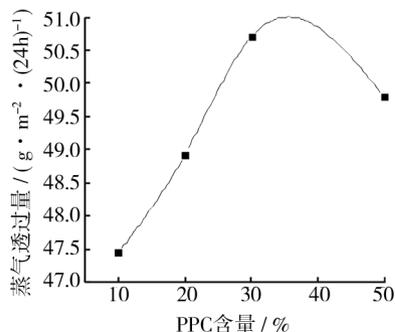


图 6 不同含量 PPC 对纤维素/PPC 共混膜蒸汽透湿量的影响

Fig. 6 Influence of PPC on moisture permeability of the cellulose/PPC blend films

膜的蒸汽透湿量随聚碳酸亚丙酯多元醇的增加先变增加后减小。当共混膜中聚碳酸亚丙酯多元醇含量为 30% 时透湿性能达到最大,再添加聚碳酸亚丙酯多元醇时,共混膜的透湿性能有所下降。其原因是纤维素是多羟基化合物,聚碳酸亚丙酯多元醇加入减少了纤维素分子链间运动的阻力易于纤维素分子链的运动,亲水基团的羟基能有效的吸收空气中的水分。当共混膜中的聚碳酸亚酯含量超过 30% 时,共混膜中聚碳酸亚丙酯多元醇开始从纤维素分子之间析出,聚集形成独立相,但聚碳酸亚丙酯多元醇亲水部分更易于与纤维形成氢键朝内,疏水基团更多朝外,这就导致了空气中水分的吸附扩散,从而使透汽量下降。

2.5 添加 PPC 对纤维素膜的透气性能的影响

从图 7 可以看出共混膜的透氧量随聚碳酸亚丙

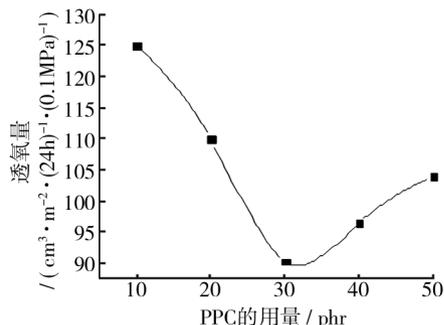


图 7 不同含量 PPC 对纤维素/PPC 共混膜透氧量的影响

Fig. 7 Influence of PPC on oxygen permeation flux of the cellulose/PPC blend films

酯多元醇的增加而不断下降,当共混膜中聚碳酸亚丙酯多元醇含量为 30% 时,共混膜的透氧量最低,再添加聚碳酸亚丙酯多元醇时,共混膜的透氧量有所上

升。透氧存在一个渗透扩散的过程,聚碳酸亚丙酯多元醇少量时,有利于部分纤维素分子链的运动,易于形成微晶结构,结晶度增加,阻碍气体扩散。当含量继续增加时,整个体系中无定形部分的比例增大,反而有利于扩散,因而透氧量上升。

### 3 结论

在纤维素/聚碳酸亚丙酯多元醇共混体系中,纤维素和聚碳酸亚丙酯多元醇之间只发生了物理共混,添加一定量的聚碳酸亚丙酯多元醇会增加共混膜的力学性能,共混膜中聚碳酸亚丙酯多元醇含量过大时力学性能有所下降,当共混膜中聚碳酸亚丙酯多元醇含量为40%时力学性能相对较好。共混膜的透湿性能随聚碳酸亚丙酯多元醇的含量增加而增强,当共混膜中聚碳酸亚丙酯多元醇含量超过30%后共混膜的透湿性能开始下降。纤维素膜是选择性膜,随聚碳酸亚丙酯多元醇含量增加,共混膜的透氧性能不断下降,当但含量加到50%时,共混膜的透氧性能有所增加。故通过一定的方法,能开发出可降解的环境友好型聚碳酸亚丙酯多元醇增塑的纤维素复合薄膜。

#### 参考文献:

- [1] FINK Hans, Peter. Supermolecular Structure and Orientation of Blown Cellulosic Films[J]. *J Macromol Sci-Phys*, 1999; 38(5):603-613.
- [2] MAKARARAND V R, BHONDE R R. Suitability of Cellu-

- lose Molecular Dialysis Membrane for Bioartificial Pancreas: In Vitro Biocompatibility Studies[J]. *J Biomed Mater Res*, 2001, 54(3):436-444.
- [3] 张志豪,张宏放,莫志深,等. 二氧化碳-环氧丙烷共聚物/乙基纤维素共混物的研究[J]. *应用化学*, 2002, 19(11):1027-1031.
- ZHANG Zhi-hao, ZHANG Hong-fang, MO Zhi-shen, et al. Study on Blends of Carbon Dioxide-Epoxy Propane Copolymer with Ethylcellulose[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2002, 19(11):1027-1031.
- [4] 王贵林,胡平,夏煜,等. 生物降解 PPC/HA 复合材料的制备与性能研究[J]. *中国塑料*, 2006, 20(2):61-64.
- WANG Gui-lin, HU Ping, XIA Yu, et al. Preparation and Properties of Biodegradable PPC/HA Composites[J]. *China Plastics*, 2006, 20(2):61-64.
- [5] 何江川,李世君,谢飞. PLA-PPC-淀粉的溶液共混改性[J]. *化工新型材料*, 2010, 38(7):78-82.
- HE Jiang-chuan, LI Shi-jun, XIE Fei. Solution Blending of PLA-PPC-starch for Modification[J]. *New Chemical Materials*, 2010, 38(7):78-82.
- [6] 富露祥,谭敬琢,秦航,等. 完全生物降解塑料 PLA/PPC 合金的结构与性能研究[J]. *塑料工业*, 2006, 34(11):14-16.
- FU Lu-xiang, TAN Jing-zhuo, QIN Hang, et al. Structure and Property of Fully Biodegradable PLA/PPC Alloy[J]. *China Plastics Industry*, 2006, 34(11):14-16.
- [7] HUANG Y H, YANG X H, ZHAO S L. Studies on the Blends of Carbon Dioxide Copolymer[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 61(9):1479-1486.
- [8] 张亚男,汪莉华,卢凌彬,等. 聚碳酸亚丙酯改性复合材料的性能[J]. *精细化工*, 2008, 25(2):130-133.
- ZHANG Ya-nan, WANG Li-hua, LU Ling-bin, et al. Properties of Modified Polypropylene Carbonate Composite Materials[J]. *Fine Chemicals*, 2008, 25(2):130-133.